

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vannice M.A., Chao Y.L., Friedman R.M. Hydrogenation of Co over catalysts supported on SiC // Appl. Catal. – 1986. – V. 20. – P. 91–98.
2. Methivier Ch., Beguin B., Brun M., Massardier J., Bertolini J.C. Pd/SiC Catalysts/ Characterization and Catalytic Activity for the Methane Total Oxidation // J. Catal. – 1998. – V. 173. – P. 374–378.
3. Водянкина О.В., Князев А.С., Воронова Г.А., Лускина С.А., Безруков Е.В., Курина Л.Н. Нанесенные серебряные катализаторы процесса парциального окисления этиленгликоля в глиоксаль // Журнал физической химии. – 2001. – Т. 75. – № 2. – С. 234–237.
4. Grange P., Bastians P., Conanec R., Marchand R., Laurent Y. Selective oxidation // Appl. Catal. – 1994. – V. A114. – P. L191–201.
5. Messier D.R., Croft W.J. Preparation and Properties of Solid State Materials. – N.Y.: Marsel Dikker, 1982. – 173 p.
6. Hampshire S., Kark P.H., Thompson D.P., Jack K.H. Silicon nitride // Nature. – 1978. – V. 274. – P. 880–892.
7. Grun R. Properties of silicon nitride // Acta Cryst. – 1979. – V. 35. – P. 800–810.
8. Kurzina I.A., Cadete Santos Aires F.J., Bergeret G., Bertolini J.C. Total oxidation of methane over Pd catalysts supported on silicon nitride. Influence of support nature // Chemical Engineering Journal. – 2005. – V. 107. – № 1–3. – P. 45–53.
9. Курзина И.А., Кадет Сантос Айрес Ф.Ж., Бертолини Ж.К. Реакция глубокого окисления метана на катализаторе Pt/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> // Теоретическая и экспериментальная химия. – 2004. – Т. 40. – № 4. – С. 233–237.
10. Cadete Santos Aires F.J., Kurzina I., Garcia Cervantes G., Bertolini J.C. Pd catalysts supported on silicon nitride for the combustion of methane: influence of the crystalline and amorphous phases and of the preparation method on the catalytic performance // Catalysis Today. – 2006. – V. 117. – № 4. – P. 518–524.
11. Сычев А.Е., Мержанов А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез наноматериалов // Успехи химии. – 2004. – Т. 73. – № 2. – P. 157–170.
12. Пат. 2257338 РФ. МПК<sup>7</sup> C01B 21/068. Способ получения нитрида кремния / Л.Н. Чухломина, Ю.М. Максимов, А.Н. Аврамчик. Заявлено 23.03.2004; Опубл. 27.07.2005, Бюл. № 21.
13. Чухломина Л.Н. Закономерности синтеза нитрида кремния горением сплава железа-кремний в азоте // Журнал прикладной химии. – 2007. – Т. 80. – № 11. – С. 1768–1772.
14. Чухломина Л.Н., Иванов Ю.Ф., Максимов Ю.М., Ахунова З.С., Кривошеева Е.Н. получение субмикронных порошков нитрида кремния методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Неорганические материалы. – 2005. – Т. 41. – № 12. – С. 1468–1473.
15. Пестряков А.Н. Формирование активной поверхности катализаторов на основе ряда d<sup>8</sup>s<sup>1</sup>, металлов в окислении спиртов: Автореф. дис. ... докт. хим. наук. – М.: МГУ, 1998. – 53 с.
16. Воронова Г.А., Водянкина О.В., Белоусова В.Н., Безруков Е.В., Курина Л.Н. Роль кислотных центров поверхности серебряных катализаторов в парциальном окислении этиленгликоля // Кинетика и катализ. – 2003. – Т. 44. – № 5. – С. 652–656.
17. Курзина И.А., Чухломина Л.Н., Судакова Н.Н., Блохина А.С. Перспективы развития фундаментальных наук: Матер. V Междунар. научн. конф. студентов и молодых ученых. – 20–23 мая 2008 г. – Томск, 2008. – С. 158–161.

Поступила 15.01.2009 г.

УДК 621.762

## ПОЛУЧЕНИЕ НАНОПОРОШКОВ МОЛИБДЕНА В УСЛОВИЯХ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ВЗРЫВА ПРОВОДНИКОВ

А.П. Ильин, О.Б. Назаренко, Д.В. Тихонов, Л.О. Толбанова

Томский политехнический университет

E-mail: [ilyin@tpu.ru](mailto:ilyin@tpu.ru)

*Исследован дисперсный и фазовый состав нанопорошков, полученных с помощью электрического взрыва молибденовых проводников. Установлено влияние на характеристики нанопорошков энергии дуговой стадии разряда и состава окружающей газовой среды. Изучена термическая активность полученных порошков молибдена при нагревании в воздухе.*

### Ключевые слова:

Электрический взрыв проводников, нанопорошок, молибден, дисперсность, энергия, дуговой разряд.

### Введение

Молибден обладает такими свойствами как тугоплавкость, высокая жаропрочность, низкий коэффициент термического расширения, коррозионная стойкость, высокие упругие свойства [1]. Удачное сочетание ценных физико-химических и механических свойств позволяет использовать этот металл в качестве одного из основных компонентов для производства конструкционных материалов в промышленности. Молибден и сплавы на его основе применяются для изготовления обрабатывающего инструмента, дета-

лей, работающих при высокой температуре длительное время, в условиях радиационного воздействия. Основными областями потребления молибдена являются электротехническая, электронная, атомная промышленность, самолето- и ракетостроение и другие.

Традиционный метод получения молибденового порошка основан на высокотемпературном восстановлении оксида молибдена MoO<sub>3</sub> водородом. Как правило, этим методом практически невозможно получить нанодисперсный порошок молибдена. Снижение размеров частиц до нанометрового ди-

апазона ( $\leq 100$  нм) является одним из способов придания веществу качественно новых свойств, позволяет значительно улучшить технические параметры конструкционных материалов и открывает широкие перспективы развития новой техники. Известно, что с уменьшением размеров частиц свойства порошков изменяются: повышается их химическая активность, снижается температура спекания, появляются новые свойства, не характерные для материалов в массивном (грубодисперсном) состоянии [2].

Электрический взрыв проводников (ЭВП) находит широкое применение для получения нанодисперсных порошков (НП) металлов и их химических соединений. В литературе практически отсутствуют сведения о получении НП молибдена методом ЭВП. Поэтому представляет интерес изучение особенностей процесса электровзрывного получения НП молибдена и факторов, позволяющих регулировать свойства конечных продуктов.

В работах [3–5] была показана применимость метода ЭВП для получения НП такого тугоплавкого металла как вольфрам. Было установлено, что дисперсность продуктов взрыва зависит от энергетических характеристик электровзрыва – от величины введенной в проводник энергии и от энергии последующей дуговой стадии. В качестве наиболее значимого параметра регулирования дисперсности НП вольфрама было предложено использовать понижение давления газа во взрывной камере и использование химически активных газов.

Целью данной работы являлось исследование влияния вида газовой среды в разрядной камере и энергетических параметров электровзрыва на свойства порошков, образующихся при электрическом взрыве молибденовых проводников.

#### Материалы и методики экспериментов

Нанопорошки молибдена получали на опытно-промышленной установке УДП-4Г, работа которой описана в [5, 6].

Измерение тока в контуре проводилось с помощью омического шунта и осциллографа С8-17. Напряжение на взрывающемся проводнике измерялось с использованием омического делителя напряжения. Коммутация накопителя энергии и взрываемых проводников проводилась с помощью управляемого разрядника. Электрический взрыв проводников осуществляли в режиме «быстрого взрыва» с бесконечной паузой тока или с дуговой стадией. Энергетические параметры электровзрыва регулировались путем изменения зарядного напряжения, величины зарядной емкости или длины взрывающегося проводника. Величина удельной введенной в проводник энергии ( $e$ ) принимала значения от 0,8 до  $1,0e_c$  ( $e_c$  – энергия сублимации материала проводника), а энергии дуговой стадии ( $e_d$ ) – от 0,2 до  $1,6e_c$ . Параметры электрического контура установки: емкость батареи конденсаторов  $C=2,32$  мкФ; напряжение зарядки накопителя энергии  $U_0=12...29$  кВ; индуктивность разрядного контура  $L=0,58$  мкГн.

Для получения нанопорошков взрывали молибденовые проводники диаметром 0,3 и 0,2 мм, длиной 0,07 и 0,06 м. Содержание примесей металлов в молибденовом проводнике составляло  $\sim 0,4$  мас. %.

Полуколичественный фазовый анализ состава полученных порошков проводили с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-3,0 с использованием  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения трубки. Дисперсность и форму частиц определяли с помощью растрового электронного микроскопа JSM-840. Определение площади удельной поверхности ( $S_{уд}$ ) порошков осуществлялось с помощью метода низкотемпературной адсорбции азота (метод БЭТ). Функции распределения частиц порошка по диаметру были получены с помощью анализатора «Mastersizer 2000». Химическую активность порошков исследовали с помощью термического анализа, включающего термогравиметрию (ТГ) и дифференциально-термический анализ (ДТА). В работе использовали термоанализатор Q-600 (США) Научно-аналитического центра Томского политехнического университета. Анализ проводили в режиме линейного нагрева в интервале  $20...1000$  °С со скоростью нагрева 10 град/мин в атмосфере воздуха.

#### Результаты и обсуждение

Для исследования влияния энергетических характеристик ЭВП на дисперсность получаемых порошков молибденовые проводники диаметром 0,3 мм и длиной 0,07 м взрывали в атмосфере аргона. Регулирование энергии, введенной в проводник до взрыва, и энергии дуговой стадии разряда осуществлялось за счет изменения зарядного напряжения. Условия получения порошков молибдена и значения площади удельной поверхности представлены в табл. 1.

**Таблица 1.** Площадь удельной поверхности электровзрывных порошков молибдена в зависимости от энергетических параметров электрического взрыва

№	$U_0$ , кВ	$e/e_c$	$e_d/e_c$	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г
1	29,0	0,8	1,6	3,30
2	19,0	0,9	0,2	2,50
3	24,0	0,9	0,8	2,55
4	21,0	1,0	0,4	2,37
5	27,0	1,0	1,1	3,15

Изменение зарядного напряжения в условиях проводимых экспериментов от 19 до 29,0 кВ существенно увеличило энергию, выделяемую в дуге разряда:  $e_d/e_c=0,2...1,6$ . Величина же удельной введенной в проводник энергии  $e/e_c$  в данных экспериментах менялась незначительно – от 0,8 до 1,0. Поэтому четкой зависимости дисперсности порошков от величины энергии, введенной в проводник, в исследованном диапазоне энергий установить не удалось.

На рис. 1 показана зависимость площади удельной поверхности порошков молибдена от энергии дуговой стадии разряда. Увеличение дисперсности порошков наблюдается после превышения энергии дуговой стадии до  $1,0e_c$ . Порошки молибдена с наибольшей площадью удельной поверхности

( $S_{уд}=3,3 \text{ м}^2/\text{г}$ ) получены для случая, когда энергия дуговой стадии принимала максимальное значение в условиях данного эксперимента –  $1,6e_c$ .

Полученные порошки молибдена имеют трехмодальное распределение частиц по диаметру (рис. 2), характерное для всех электровзрывных порошков, что связано с механизмом разрушения проводника и последующего охлаждения первичных продуктов ЭВП [6]. Первый максимум соответствует диаметру частиц  $0,11...0,12$ ; второй –  $0,6...0,9$ ; третий –  $3...8 \text{ мкм}$ .

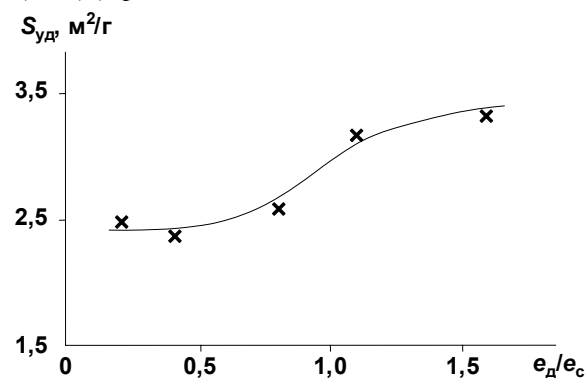


Рис. 1. Зависимость площади удельной поверхности электровзрывных порошков молибдена от энергии дуговой стадии

Анализ снимков, полученных с помощью растрового электронного микроскопа, показал, что продукты электровзрыва молибденовых проводников представляют собой порошки, частицы которых имеют сферическую форму (рис. 3). Среди частиц микрометрового диапазона (рис. 3, а) имеются частицы, диаметр которых меньше, чем  $100 \text{ нм}$  (рис. 3, б). Частицы нанометрового диапазона покрывают поверхность больших частиц и образуют индивидуальные агломераты.

Таким образом, результаты экспериментов подтверждают вывод, полученный при изучении продуктов электрического взрыва вольфрамовых проводников [5], что энергия, выделяемая в дуговой стадии разряда, является параметром регулирования дисперсности порошков.

Для исследования влияния состава газа на дисперсность порошков молибдена проведены эксперименты по электрическому взрыву молибденовых проводников диаметром  $0,2 \text{ мм}$  и длиной  $0,06 \text{ м}$  в следующих средах: 1) аргон, 2) аргон с добавкой  $10 \text{ об. \%}$  азота, 3) азот, 4) азот с добавкой  $5 \text{ об. \%}$  водорода. Условия экспериментов и значения площади удельной поверхности полученных порошков представлены в табл. 2. Давление газа во всех случаях составляло  $1,5 \cdot 10^5 \text{ Па}$ .

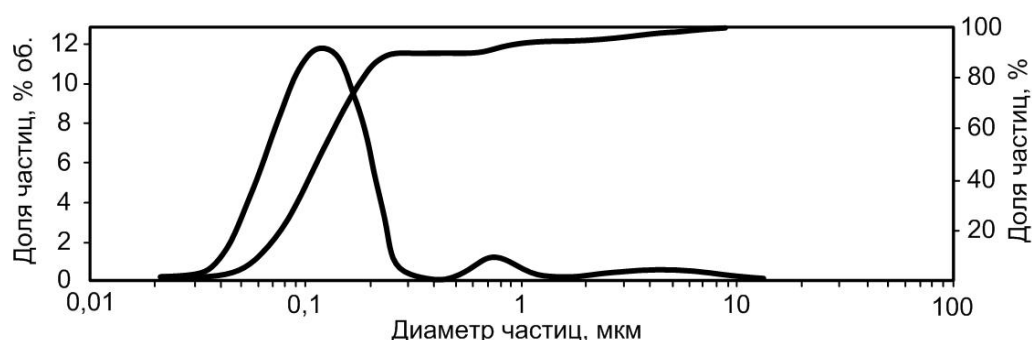


Рис. 2. Распределение по диаметру частиц порошка молибдена, полученного при ЭВП в аргоне при  $e_d/e_c=0,9$  и  $e_d/e_c=0,8$  (образец № 3, табл. 1)

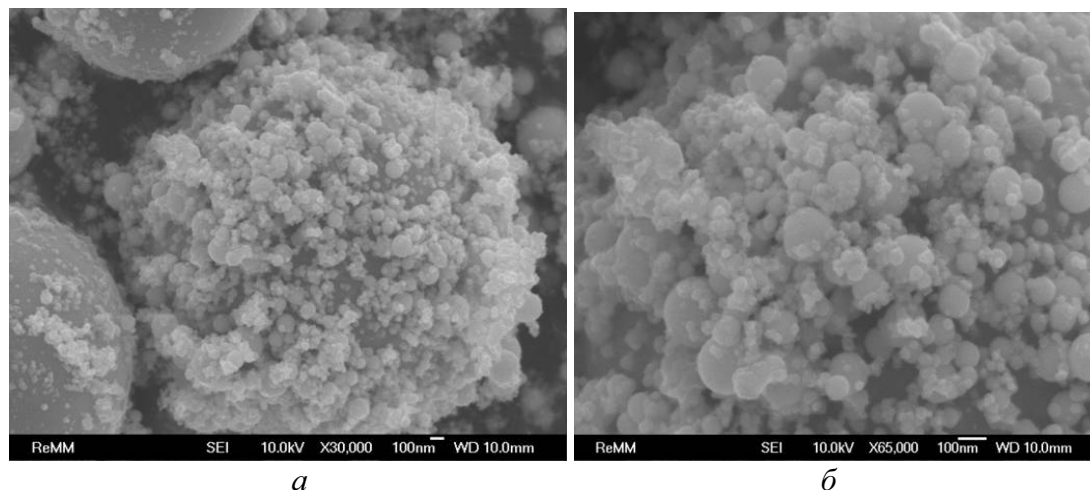


Рис. 3. Микрофотографии порошка молибдена (образец № 3, табл. 1)

**Таблица 2.** Площадь удельной поверхности электровзрывных порошков молибдена в зависимости от электрических параметров и состава газа во взрывной камере при  $U_0=12,4$  кВ

№	$e/e_c$	$e_d/e_c$	Газ	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г
1	0,6	0,6	Ar	3,4
2	0,7	0,5	Ar+10 об. % N <sub>2</sub>	3,5
3	0,7	0,5	N <sub>2</sub>	4,9
4	0,7	0,5	N <sub>2</sub> +5 об. % H <sub>2</sub>	2,4

Порошки молибдена с наибольшей площадью удельной поверхности ( $S_{уд}=4,9$  м<sup>2</sup>/г) в условиях данного эксперимента получены при использовании в качестве окружающей среды азота. Данный результат объясняется формированием в процессе разлета и охлаждения первичных продуктов взрыва химического соединения, предположительно Mo<sub>2</sub>N, на поверхности частиц молибдена, препятствующего слипанию частиц и увеличению их размеров. На рентгенограмме продуктов взрыва рефлексов, соответствующих нитридным фазам, не обнаружено.

Таким образом, добавки химически активных газов в инертный газ, а именно, использование азота в качестве окружающей среды при получении порошков электрическим взрывом проводников позволяют добиться повышения их дисперсности на 44 %.

По результатам проведенных экспериментов можно отметить, что уменьшение диаметра взрывающего молибденового проводника с 0,3 до 0,2 мм при ЭВП в аргоне и давлении газа  $1,5 \cdot 10^5$  Па не привело к существенному изменению дисперсности (табл. 3) при значительном снижении рабочего напряжения (с 29,0 до 12,4 кВ). Следовательно, порошки той же дисперсности можно получить при меньших энергозатратах.

Активность полученных порошков молибдена (образец № 1, табл. 2) определяли с помощью дифференциального термического анализа при нагревании в воздухе. Процесс окисления порошка проте-

кал в две стадии с максимумами 441 и 517 °С (рис. 4) с увеличением массы образца. Наличие двух максимумов тепловыделения связано с бимодальным распределением частиц по диаметру: сначала окисляется фракция более мелких частиц, а затем – крупная фракция. При дальнейшем нагревании, начиная с 784 °С, наблюдался эндоэффект и резкое уменьшение массы образца, связанные с возгонкой оксида молибдена (VI). На термограмме НП молибдена при температуре ~307 °С наблюдался эффект выделения тепла (~8 кДж/моль), не сопровождавшийся изменением массы образца. Такой тепловой эффект объясняется протеканием релаксационных процессов в структуре НП молибдена.

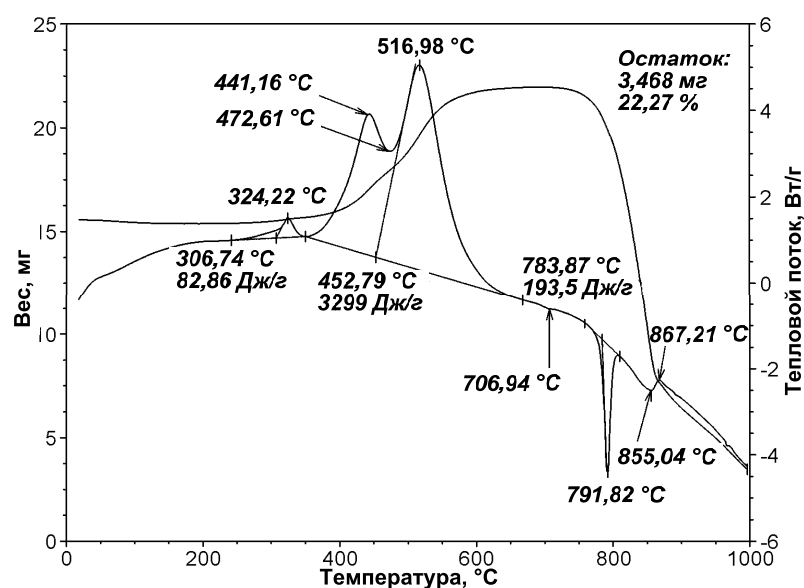
**Таблица 3.** Площадь удельной поверхности электровзрывных порошков молибдена в зависимости от диаметра взрывающего проводника

№	$d$ , мм	$l$ , мм	$U$ , кВ	$e/e_c$	$e_d/e_c$	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г
1	0,3	70	29,0	0,8	1,6	3,3
2	0,2	60	12,4	0,6	0,6	3,4
3	0,2	60	15,1	0,8	1,1	3,5

По результатам ДТА были рассчитаны параметры активности НП молибдена: температура начала окисления  $T_{н.о.}=350$  °С; степень окисленности  $\alpha=42,3$  %; максимальная скорость окисления  $V_{max}=0,007$  мас. %/с; удельный тепловой эффект составляет 3299 Дж/г.

### Выводы

1. Установлено, что при электрическом взрыве молибденовых проводников в газах и образовании сферических частиц дисперсность нанопорошков увеличивается с ростом энергии дугового разряда: при увеличении  $e_d/e_c$  от 0,2 до 1,6 площадь удельной поверхности возрастает с 2,4 до 3,3 м<sup>2</sup>/г.



**Рис. 4.** Термограмма НП молибдена, полученного в атмосфере аргона при  $e/e_c=0,6$  и  $e_d/e_c=0,6$

- Показано, что при замене аргона на азот во взрывной камере ( $e/e_c=0,7$ ;  $e/e_d=0,5$ ) площадь удельной поверхности нанопорошка молибдена максимальна – 4,9 м<sup>2</sup>/г. На поверхности частиц при взрыве проводника в химически активной среде – азоте образуются тугоплавкие нитриды, препятствующие укрупнению наночастиц.
- При нагревании нанопорошка молибдена на воздухе при 280...340 °С наблюдалось выделение запасенной энергии: тепловой эффект 8 кДж/моль не сопровождался изменением массы образца, что обусловлено релаксационными процессами в структуре наночастиц.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 08-08-12077-офи.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Зеликман А.Н. Молибден. – М.: Металлургия, 1970. – 440 с.
- Морохов И.Д., Трусов Л.И., Лаповок В.И. Физические явления в ультрадисперсных средах. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 224 с.
- Давыдович В.И. Разработка технологического процесса и оборудования для электровзрывного получения порошков металлов с низкой электропроводностью: Дис. ... канд. техн. наук. – Томск, 1986. – 254 с.
- Тихонов Д.В. Электровзрывное получение ультрадисперсных порошков сложного состава: Дис. ... канд. техн. наук. – Томск, 2000. – 237 с.
- Ильин А.П., Назаренко О.Б., Тихонов Д.В., Яблуневский Г.В. Получение нанопорошков вольфрама методом электрического взрыва проводников // Известия Томского политехнического университета. – 2005. – Т. 308. – № 4. – С. 68–70.
- Назаренко О.Б. Электровзрывные нанопорошки: получение, свойства, применение / Под ред. А.П. Ильина. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2005. – 148 с.

*Поступила 11.02.2009 г.*

УДК 546.16:182

## СТРУКТУРА, СВОЙСТВА И ПРОБЛЕМЫ АТТЕСТАЦИИ НАНОПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ

А.П. Ильин, А.В. Коршунов, Л.О. Толбанова

Томский политехнический университет  
E-mail: genchem@mail.ru

*Рассмотрены основные характеристики нанопорошков металлов: форма, размеры частиц, содержание металлической составляющей, параметры химической активности, электрохимические характеристики, термодинамическое состояние наночастиц и нанопорошков. Приведены экспериментальные результаты применения стандартных методов анализа и особенности их использования при определении характеристик нанопорошков. Показано, что для аттестации нанопорошков как метастабильных систем необходима разработка комплекса методов и методик анализа, учитывающих их метастабильное структурно-энергетическое состояние.*

#### Ключевые слова:

*Нанопорошки металлов, метастабильные системы, наночастицы, размеры частиц, электрохимические характеристики, термодинамическое состояние, структурно-энергетическое состояние.*

#### Введение

Одной из причин развития техники и технологий является стремление к снижению материальности и энергоёмкости. Уменьшение характерных размеров частиц порошков в материаловедении на первых этапах не приводило к качественному изменению их свойств, например, порошки алюминия АСД-1 ( $\bar{a}_0=100$  мкм), АСД-4 ( $\bar{a}_0=9$  мкм) и АСД-6 ( $\bar{a}_0=2,5$  мкм) имеют близкие значения насыпной плотности, толщины оксидной оболочки, содержания сорбированных газов и др. [1]. Современный этап развития техники и технологий характеризуется переходом к субмикронным и нанометровым объектам, для которых наблюдается качественное изменение их характеристик и свойств.

Российское название «ультрадисперсные системы» (УДС) первоначально относили к совокупно-

сти частиц металлов, находящихся в среде газов, диаметр которых составляет от 10 до 100 нм [2]. Этот диапазон совпадает с диаметрами коллоидных частиц по классификации Оствальда [3]. В рамках коллоидной химии состояние системы, состоящей из химически инертных частиц в газе – коллоидная фаза и газообразная дисперсионная среда. Впоследствии термин «УДС» стали применять и к неметаллическим порошкам. Порошки, диаметр частиц которых менее 10 нм, относят к кластерам. Состояние всех дисперсных систем является неравновесным, т. е. вещества в таком состоянии характеризуются повышенной энергией поверхности за счёт особого положения структурных единиц в поверхностном слое (энергия поверхности  $E_s$ ). При уменьшении диаметра частиц доля атомов на поверхности и в